

На правах рукописи

КАМЕНСКИЙ Иван Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
СОЕДИНЕНИЯ $ZnBr_2$ И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ АНОМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2008

**Работа выполнена в лаборатории электрических явлений
Ордена Трудового Красного Знамени Института физики металлов УрО РАН**

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Бабанов Ю.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Гребенников В.И.

доктор химических наук,
профессор Спиридонов М.А.

Ведущая организация: Физико-технический институт УрО РАН,
г. Ижевск

Защита состоится « 11 » декабря 2008 г. в 13.00 часов на заседании
Диссертационного совета Д 212.286.01 при ГОУ ВПО «Уральский государ-
ственный университет им. А.М. Горького», по адресу: 620083,
г. Екатеринбург, проспект Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Уральский
государственный университет им. А. М. Горького».

Автореферат разослан « ____ » _____ 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Кудреватых Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Исследования водных растворов галогенидов металлов в различных условиях, в том числе при переходе в сверхкритическое состояние, активно ведутся в крупнейших научных центрах мира. Процесс изменения атомного окружения водных ионов начинается задолго до области сверхкритического состояния, поэтому для детального понимания процессов, происходящих в солевом растворе при его переходе из нормального состояния в сверхкритическое, необходимо знание локальной атомной структуры и динамики ее изменения. Одним из современных методов изучения локальной атомной структуры является рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS).

Исследование многокомпонентных систем, к которым относятся водные растворы, является достаточно сложной задачей. Если система состоит из атомов n различных сортов, то в наблюдаемый EXAFS-спектр атомов определенного сорта вносят вклад n различных пар атомов – ближайших соседей. Ранее для определения парциальных парных корреляционных функций использовалась комбинация данных EXAFS-спектроскопии и рассеяния рентгеновских лучей. Однако с учетом уникальных особенностей метода EXAFS-спектроскопии можно разработать специальные алгоритмы, основанные на методе регуляризации Тихонова, которые позволяют выделять вклады нескольких пар атомов из одного EXAFS-спектра.

Цель данной работы – разработка регуляризующих алгоритмов для решения обратных задач EXAFS-спектроскопии и их применение при исследовании локальной атомной структуры водных растворов ZnBr_2 в нормальных и гидротермальных условиях.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Реализация алгоритма определения оптимального параметра регуляризации при решении обратной задачи EXAFS-спектроскопии для случая однокомпонентных систем и аттестация алгоритма на примере обработки экспериментальных данных для фольги поликристаллической меди.
2. Разработка и апробация алгоритма определения парциальных парных корреляционных функций по данным EXAFS-спектроскопии в многокомпонентных системах на примере модельных кристаллических систем ZnBr_2 и $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Получение парциальных парных корреляционных функции из экспериментальных данных $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в рамках разработанного алгоритма и сравнение с результатами модельных численных вычислений.
4. Получение парциальных парных корреляционных функций из экспериментальных EXAFS данных для 0.0085 моль/л водного раствора ZnBr_2 при комнатной температуре и давлении 30 МПа и 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 при давлении 25 МПа и различных температурах от 303 К до 573 К.

Научная новизна:

- Впервые при решении обратной задачи EXAFS-спектроскопии в случае однокомпонентной системы реализован алгоритм определения оптимального параметра регуляризации по максимуму кривизны L-кривой;
- Разработан алгоритм получения парциальных парных корреляционных функций по данным EXAFS-спектроскопии в случае многокомпонентных систем;
- В рамках предложенного регуляризующего алгоритма из EXAFS данных получена структурная информация для 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 при различных температурах;

Научная и практическая ценность работы:

- На основе предложенного алгоритма определения нескольких парциальных парных корреляционных функций из одного EXAFS-спектра создана программа, которая позволяет получить структурную информацию для различных конденсированных сред;
- Реализованный алгоритм определения оптимального параметра регуляризации при решении обратной задачи EXAFS-спектроскопии для случая однокомпонентной системы позволяет получать наиболее достоверную структурную информацию.
- Изучена структура и закономерности образования комплексных ионов в водном растворе ZnBr_2 в гидротермальных условиях, что позволяет установить механизмы превращений при переходе в сверхкритическое состояние, и может стать основой для дальнейших исследований.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Регуляризующий алгоритм с парциальным обратным оператором, который позволяет определить несколько парциальных парных корреляционных функций по данным одного EXAFS эксперимента.
2. Реализация алгоритма определения оптимального параметра регуляризации по максимуму кривизны L-кривой при решении однокомпонентных задач EXAFS-спектроскопии.
3. Результаты обработки EXAFS спектров 1.0 моль/л водных растворов ZnBr_2 при давлении 25 МПа и различных температурах от 303 К до 648 К, полученные с использованием регуляризующего алгоритма с парциальным обратным оператором.
4. Результаты оценки состава комплексных ионов цинка, сосуществующих в 1.0 моль/л водном растворе ZnBr_2 при давлении 25 МПа и температурах 303 К и 573 К.

Личный вклад автора. Под руководством профессора Бабанова Ю.А. диссертант разрабатывал алгоритмы получения структурной информации из EXAFS данных. Для всех алгоритмов созданы пакеты программ. Автором проведена обработка экспериментальных данных, полученных немцами и французскими коллегами в Европейском синхротронном центре (ESRF, Гренобль, Франция).

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты работы были доложены на XVI, XVII Международных конференциях по использованию синхротронного излучения (Новосибирск, 2006, 2008), XII Международной конференции по XAFS спектроскопии (Мальмё, Швеция, 2003), IV, V, VIII Молодежных семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2003, 2004, 2007)

Работа выполнена в Институте физики металлов УрО РАН в соответствии с планом научно исследовательских работ по теме «Исследования локальной атомной структуры и электронных состояний в кристаллах, низкоразмерных структурах и интерфейсах», а также при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 04-02-16464, № 07-02-01289) и Ведущих научных школ (НШ-1380.2003.2, НШ-5869.2006.2, НШ-3257.2008.2).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях и тезисах 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4^х глав, заключения и списка литературы. Содержание работы изложено на 125 страницах машинописного текста, включая 45 рисунков и 13 таблиц. Библиографический список содержит 90 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость полученных результатов и научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации носит обзорный характер. В первой части описаны свойства воды при переходе в сверхкритическое состояние и возможность использования наблюдающихся уникальных явлений при данном переходе, также рассмотрены исследования структуры водных растворов галогенидов металлов в гидротермальных условиях. Во второй части главы кратко описаны основы метода EXAFS-спектроскопии, позволяющего определить локальную атомную структуру.

Локальная атомная структура может быть описана парциальными парными корреляционными функциями (пПКФ). пПКФ – это плотность вероятности нахождения атома сорта j на расстоянии r от центрального атома i . В случае кристаллов и кристаллоподобных веществ данную функцию можно представить в следующем виде [1]:

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_0} \left(\sum_l \frac{N_{ij}^l}{(r_{ij}^l)^2 \sigma_{ij}^l \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r-r_{ij}^l)^2}{2(\sigma_{ij}^l)^2}\right) \right), \quad (1)$$

где ρ_0 – средняя атомная плотность, l – номер сферы, N_{ij}^l – парциальное координационное число для сферы l ; r_{ij}^l – парциальное расстояние до сферы l ; σ_{ij}^l – фактор Дебая–Валера (среднеквадратичное отклонение атомов от положения равновесия) для сферы l .

Регистрируемый EXAFS сигнал и пПКФ исследуемого образца связаны интегральным уравнением Фредгольма первого рода:

$$\chi_i(k) = \frac{4\pi\rho_0}{k} R_i(k) \sum_{j=1}^n c_j \int_0^\infty f_j(k,r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_i(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{ij}(k,r)) g_{ij}(r) dr \quad (2)$$

где $\chi_i(k)$ – нормированная осциллирующая часть рентгеновского спектра поглощения $i^{\text{го}}$ элемента, k – модуль волнового вектора, c_j – концентрация $j^{\text{го}}$ элемента, $g_{ij}(r)$ – пПКФ, $f_j(k,r)$ – модуль амплитуды рассеяния назад фотоэлектрона, $\psi_{ij} = 2\delta_i(k) + \phi_j(k,r)$ – полный фазовый сдвиг, $2\delta_i(k)$ – фаза рассеяния на центральном атоме, $\phi_j(k,r)$ – фаза рассеяния назад. Фактор $\exp(-2r/\lambda_i(k))$ вводится для учета затухания фотоэлектронной волны вследствие неупругих потерь, $\lambda_i(k)$ – средняя длина свободного пробега фотоэлектрона, $R_i(k)$ – редуцирующий фактор вводится для описания процессов взаимодействия вылетевшего электрона с электронной системой возбужденного атома.

Уравнение (2) можно представить в операторном виде:

$$u = Ag \quad (3)$$

где u – преобразованные экспериментальные данные $\chi_i(k)$, учитывающие конечность пределов интегрирования; g – искомая функция, A – оператор, в который входят характеристики рассеяния, рассчитанные программой FEFF 8.1 [2]. Задача получения структурной информации из EXAFS-спектров относится к обратным некорректным задачам.

Рассмотрены способы решения данной задачи: метод Фурье анализа в сочетании с подгонкой и алгоритм с полным обратным оператором, основанный на методе регуляризации Тихонова. В случае многокомпонентных систем, когда ядро интегрального уравнения имеет сложный вид, методы Фурье анализа предполагают использование большого числа свободных параметров, что затрудняет однозначную интерпретацию результатов. С помощью регуляризующих алгоритмов можно однозначно определить вклады, относящиеся к различным парам атомов, однако при этом возникает ряд математических сложностей, требующих дальнейшего развития данного подхода.

В разделе «Постановка задачи» подведены итоги сделанного обзора и отмечены проблемы использования метода регуляризации при обработке EXAFS-данных. На основании этого сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе описан алгоритм определения оптимального параметра регуляризации по максимуму кривизны L-кривой при исследовании однокомпонентных систем методом EXAFS-спектроскопии.

В рамках регуляризующего алгоритма решением системы (3) является минимум функционала Тихонова [3]:

$$g_\alpha = \arg \min \{ \|Ag - u\|_{L_2} + \alpha \|L(g - g_r)\|_{L_2} \}, \quad (4)$$

где L – регуляризатор, α – параметр регуляризации, g_{tr} – пробная (trial) функция. В простейшем случае, когда регуляризатор L является единичной матрицей I , функционалу будут удовлетворять гладкие решения. При этом если $g_{tr}=0$, то решение уравнения (3) будет иметь следующий вид [1]:

$$g_\alpha = (A^* A + \alpha L^* L)^{-1} A^* u \quad (5)$$

Полученное первое приближение часто называют решением Тихонова. Регуляризованное решение зависит от параметра регуляризации и для его выбора в работе предложено использовать критерий L-кривой [4].

L-кривая – это параметрическая зависимость логарифма нормы регуляризованного решения $\lg\|g_\alpha\|$ от логарифма нормы невязки полученного решения и экспериментальных данных $\lg\|Ag_\alpha - u\|$, что можно записать:

$$\begin{cases} y(\alpha) = \lg\|g_\alpha\| \\ x(\alpha) = \lg\|Ag_\alpha - u\|, \end{cases} \quad (6)$$

где $\|g_\alpha\|$ – норма регуляризованного решения и $\|Ag_\alpha - u\|$ – норма невязки

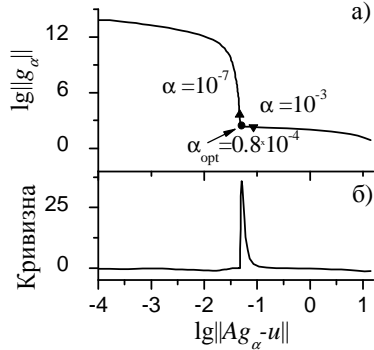


Рис. 1. L-кривая (а) и кривизна L-кривой (б) для экспериментального спектра поликристаллической меди.

Эмпирическое объяснение критерия L-кривой следующее. Правая часть L-кривой соответствует большим значениям параметра α , а левая – малым. При уменьшении α до α_{opt} норма невязки функции уменьшается гораздо быстрее, чем возрастает норма регуляризованного решения. При достижении α_{opt} , норма решения начинает резко увеличиваться – наблюдается «разнос» системы. Значение $\alpha = \alpha_{opt}$ разделяет диапазон возможных значений параметра регуляризации на две области: при $\alpha < \alpha_{opt}$ область нефизических решений и при $\alpha > \alpha_{opt}$ область устойчивых решений. Оптимальным параметром будет являться тот, при котором норма невязки минимальна, но при этом решение будет лежать в области устойчивости задачи. Данному условию на L-кривой отвечает точка α_{opt} , в которой норма решения начинает резко увеличиваться.

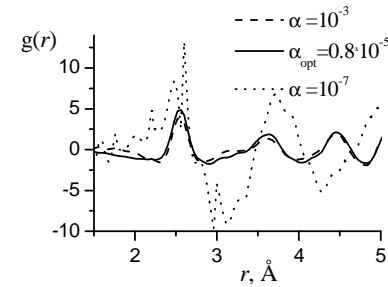


Рис. 2. Решение Тихонова при различных параметрах регуляризации.

после варьирования параметров структуры определяет экспериментатор. В случае использования оптимального параметра в методе регуляризации гарантировано получение устойчивого физического решения. Для $\alpha > \alpha_{opt}$ решение существует, но получается существенно более искаженным. Как следствие, полученные значения координационных чисел будут занижены.

Таким образом, математический алгоритм определения оптимального параметра регуляризации по L-кривой легко формализуется для решения обратных задач EXAFS-спектроскопии.

Алгоритм выбора оптимального параметра регуляризации был реализован в программе ALPHA для обработки EXAFS данных в случае однокомпонентной системы. Программа ALPHA разработана в сотрудничестве с Федеральным Центром Дрездена (FZD, Розендорф, Германия), код программы написан на языке FORTRAN 90.

Для оценки работоспособности алгоритма при решении обратных задач EXAFS-спектроскопии был выбран стандарт-образец с хорошо известной структурой – поликристаллическая медная фольга (толщина 7 мкм приготовлен в EXAFS Materials Company, Денвер, США). Спектр К-края рентгеновского поглощения меди был получен при комнатной температуре на линии центра Розендорф (ROBL) в Европейском Синхротронном Центре (ESRF, Гренобль, Франция) [5].

На рис. 1а представлена полученная из экспериментальных данных L-кривая. Максимум кривизны L-кривой (рис. 1б) соответствует параметру регуляризации $0.8 \cdot 10^{-4}$. Решение обратной задачи с оптимальным параметром показало, что полученное при этом первое приближение далеко от модельной парной корреляционной функции (рис. 3). Для уточнения решения нами было предложено использовать итерационную процедуру:

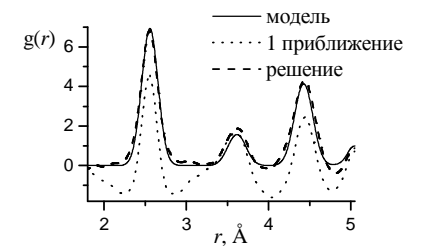


Рис. 3. Парная корреляционная функция Си-Си для поликристаллической меди

$$g_{\alpha}^m = (A^*A + \alpha L^*L)^{-1}(A^*u + \alpha L^*Lg_{\alpha}^{m-1}), \quad (7)$$

где m номер итерации. При оптимальном значении α_{opt} решение быстро сходится к устойчивому решению. Полученное в результате итерационной процедуры решение обратной задачи для поликристаллической меди представлено на рис. 3. В таблице 1 приведены расчетные конечные стабильные характеристики первого пика в сравнении с кристаллографическими данными. Наблюдается полное соответствие экспериментально полученных и кристаллографических данных.

Таблица 1. Параметры первой координационной сферы, полученные из экспериментальных EXAFS данных для поликристаллической меди, в сравнении с кристаллографическими.

	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$
Модель	2.55	12.00	0.0091
Итерационное решение	2.55	12.06	0.0095

(r – межатомное расстояние, N – координационное число и σ – фактор Дебая-Валлера)

Таким образом, было показано, что применение алгоритма выбора оптимального параметра регуляризации по максимуму L-кривой в сочетании с итерационной процедурой позволяет получить наиболее достоверное решение для обратной задачи EXAFS-спектроскопии при исследовании однокомпонентных систем.

В третьей главе предложен алгоритм получения полной структурной информации для многокомпонентных систем по данным одного EXAFS эксперимента.

Нормированная осциллирующая часть спектров поглощения n -компонентной системы на краю элемента i содержит n вкладов пар $g_{i1}, g_{i2}, \dots, g_{in}$ и описывается следующим уравнением:

$$u_i = \sum_{k=1}^n A_{ik} g_{ik}. \quad (8)$$

Поддействуем на обе части уравнения (8) сопряженным оператором A^* для каждой пары, что аналогично синус-Фурье операторам с различной фазовой информацией, получаем:

$$A_{ij}^* u_i = \sum_{k=1}^n A_{ij}^* A_{ik} g_{ik}, j = 1, 2, \dots, n. \quad (9)$$

Рассмотрим действие сопряженных операторов относящихся к разным парам атомов на суммарные спектры. В качестве примера представлены результаты численного моделирования для кристаллического ZnBr_2 [6], для которого были вычислены сигналы $u_{\text{Zn}}(k)$ и $u_{\text{Br}}(k)$ по формуле (8). При действии операторами с полным фазовым сдвигом различных пар на спектр, имеющий несколько вкладов (8), в полученной сумме пиков максимумы, соответствующие данной паре, будут находиться на истинном расстоянии, а остальные – иметь сдвиг (рис. 4).

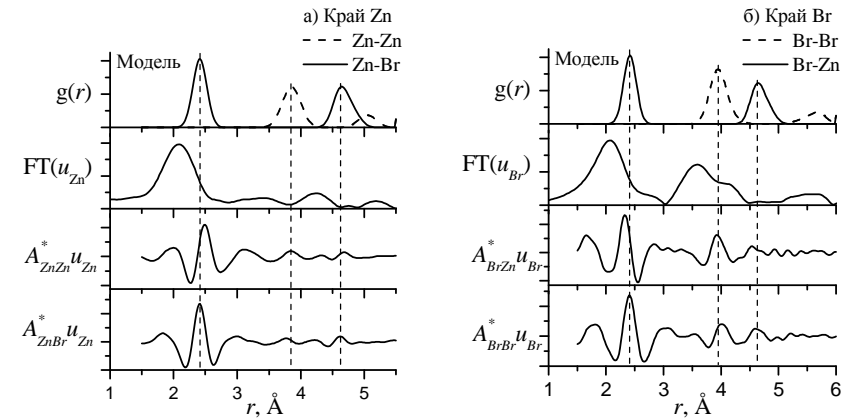


Рис. 4. Сравнение действия Фурье-преобразования с учетом и без учета фаз рассеяния различных пар атомов.

Сравнение результатов, полученных при обработке спектров u_{Zn} и u_{Br} (рис. 4), позволяет определить, какой из пиков принадлежит конкретной паре атомов. Поскольку оба спектра содержат вклад пары Zn-Br, пики соответствующие данной паре, можно установить, сопоставив $A_{\text{ZnBr}}^* u_{\text{Zn}}$ и $A_{\text{BrBr}}^* u_{\text{Br}}$; оставшиеся пары определяются методом исключения. Очевидно, что данное преобразование не решает обратную задачу, а лишь преобразует уравнение (8) к новому виду, при этом позволяя однозначно идентифицировать пики, относящиеся к различным парам атомов, и тем самым определить парциальные межатомные расстояния и порядок следования координационных сфер.

Поддействовав парциальным обратным оператором $C_{ij} = (A_{ij}^* A_{ij} + B_j)^{-1}$ получим n приближенных регуляризованных решений [7]:

$$\tilde{g}_{ij} = C_{ij} A_{ij}^* u_i = g_{ij} + \sum_{k \neq j} C_{ij} A_{ij}^* A_{ik} g_{ik}, j = 1, 2, \dots, n. \quad (10)$$

Полученное первое приближение (10) является суммой искомой парциальной функцией $g_{ij}(r)$ и нескольких добавок от других пар атомов. Поскольку нахождение функции $g_{ij}(r)$ построено таким образом, что вклады от других пар атомов рассматриваются как погрешность, задача определения $g_{ij}(r)$ является существенно приближенной. В отличие от Фурье-образов полученные решения (рис. 5) имеют меньшее отличие от истинных функции $g_{ij}(r)$, но наряду с истинными пиками имеются ложные пики, которые соответствуют сдвинутым пикам пар атомов, не принадлежащих данной функции. Наблюдается практически та же картина, как и в случае синус-фурье преобразования с учетом фазового сдвига (рис. 4), и из полученного решения можно точно определить парциальные межатомные расстояния. Данный метод получил название «длина химической связи» [7].

Для уточнения полученного решения в настоящей работе было предложено использовать итерационную процедуру, которая бы максимально приблизила решение к истинному и позволила определить не только парциальные межатомные расстояния, а также координационные числа и факторы Дебая-Валлера. Итерационная процедура имеет следующий вид:

$$\tilde{g}_{ij}^{(m)} = C_{ij} \left(A_{ij}^* u_i + B_{ij} g_{ij}^{(m-1)} - \sum_{k \neq j} A_{ik}^* A_{ik} g_{ik}^{(m-1)} \right), j = 1, 2, \dots, n; m = 1, 2, 3, \dots, \quad (11)$$

где m – номер итерации. На каждом шаге итерационного процесса для полученного решения строятся пробные функции. На основе сопоставления сдвигов пиков при действии различных операторов выделяются вклады от различных пар атомов, а по пикам, соответствующим выбранной функции, строится пробное решение. Данное решение можно выбирать несколькими способами, от этого будет зависеть скорость сходимости итерационной процедуры. В нашем случае использовался алгоритм, когда пробные функции строились из набора гауссовых пиков (1), что позволяет одновременно следить за всеми параметрами, характеризующими локальную атомную структуру.

Предложенный алгоритм определения пПКФ был назван алгоритмом с парциальным обратным оператором. Для проверки качества его восстановления и устойчивости был проведен ряд модельных расчетов. Для модельного образца из кристаллографических данных [6] строился атомный кластер, по которому рассчитывались пПКФ и нормированные осциллирующие части спектров поглощения. Для проверки устойчивости алгоритма к экспериментальным погрешностям на полученные спектры накладывался случайный или приборный шум.

В работе [6] описаны две модификации кристаллической структуры ZnBr_2 : тетрагональная и тригональная. Для наших исследований была выбрана тетрагональная структура, выбор был сделан из сопоставления имеющихся экспериментальных данных и моделей, построенных для обеих модификаций. Модельные спектры К-краёв Zn и Br, а также полученные решения приведены на рис. 5 и 6. Как и предполагалось, в отличие от начального приближения, после итерационной процедуры парциальные функции содержали вклад только выбранной пары атомов. В таблице 2 проводится сравнение модельных и полученных из решения структурных параметров, описывающих первые пики пПКФ. Видно, что значения, полученные из решения (10), далеки от модельных, модельным соответствуют только парциальные расстояния; именно для их определения данный метод и использовался ранее. Полученные значения параметров, описывающих корреляционные функции после итерационного уточнения, с высокой точностью соответствуют построенной модели по кристаллографическим данным. Число итераций, при котором достигалась стабилизация параметров, не превышало 100, что говорит о быстрой сходимости итерационной процедуры.

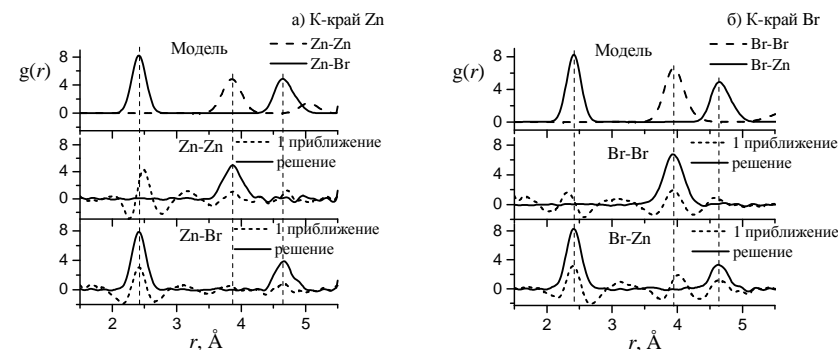


Рис. 5. ППКФ, полученные для модельных спектров кристаллического ZnBr_2 .

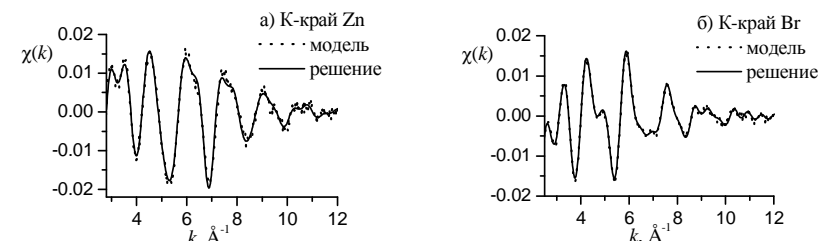


Рис. 6. Сравнение модельного EXAFS спектра кристаллического ZnBr_2 и спектра, восстановленного из решения.

Таблица 2. Параметры первой координационной сферы кристаллического ZnBr_2 , полученные в результате решения модельной обратной задачи.

Край Zn	Zn-Zn			Zn-Br		
	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$
Модель [6]	3.86	4.0	0.022	2.42	4.0	0.012
Первое приближение	3.87	-	-	2.42	-	-
Итерационное решение	3.87	4.0	0.019	2.42	3.8	0.012
Край Br	Br-Br			Br-Zn		
	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$
Модель [6]	3.94	11.6	0.023	2.41	2.0	0.013
Первое приближение	3.94	-	-	2.41	-	-
Итерационное решение	3.94	11.9	0.022	2.41	2.1	0.013

(r – межатомное расстояние, N – координационное число и σ – фактор Дебая-Валлера)

Таким образом, предложенный нами алгоритм решения обратной задачи с парциальным обратным оператором имеет высокий уровень устойчивости и воспроизводимости результатов.

В четвертой главе приведены результаты исследования локальной атомной структуры водных растворов ZnBr_2 в гидротермальных условиях.

Спектры поглощения К-краев Zn и Br 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 при $T = 300 - 648$ К и $P = 25$ МПа (рис.7) были получены в центре ESRF на французской исследовательской линии BM32 под руководством Ж.-Л. Хаземанна и Д. Раокса (Лаборатория Кристаллографии, Гренобль, Франция) [8] и предоставлены нашей научной группе. Для изучения жидкостей в экстремальных условиях использовалась специальная ячейка, позволяющая независимо контролировать температуру и давление, а также изменять эти параметры в широких пределах (T до 2000 К и P до 200 МПа). Устройство измерительной ячейки описано в работе [9]. Съемка спектров поглощения проводилась в геометрии на прохождение. Для сканирования по энергии использовался двойной кристалл монохроматор Si(111). Получаемый рентгеновский пучок имел размеры 0.3×0.3 мм [5].

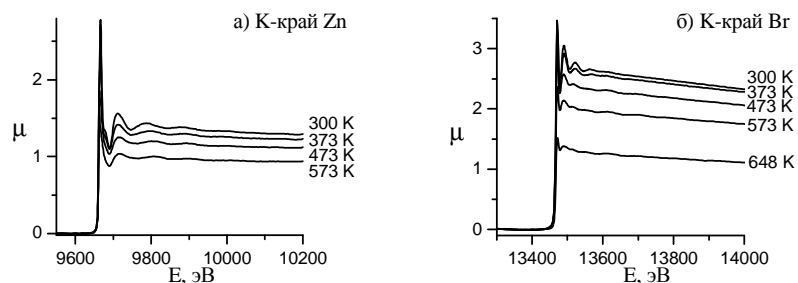


Рис. 7. Экспериментальные спектры поглощения 1.0 моль/л водных растворов ZnBr_2 при различных температурах с учетом предкраевого поглощения.

Кроме основного набора экспериментальных спектров, были предоставлены EXAFS спектры кристаллического $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.0085 моль/л водного раствора ZnBr_2 , полученного при $T=300$ К и $P=30$ МПа, которые использовались в качестве стандартных образцов с известной локальной структурой.

Прежде чем приступить к обработке экспериментальных данных для раствора ZnBr_2 в гидротермальных условиях, необходимо было определить, какой набор пПКФ мы должны получить, а также рассчитать характеристики рассеяния соответствующих пар. Известно, что соли в воде диссоциируют на ионы, вокруг которых молекулы H_2O образуют гидратную оболочку. Кроме того, при определенных условиях возможно частичное образование ионных пар катион-анион (в нашем случае Zn-Br). В связи с этим основной вклад в EXAFS спектры для различных краев поглощения будут вносить следующие пПКФ:

- Край Zn – Zn-Br, Zn-O
- Край Br – Br-Zn, Br-O

Вклад пар атомов Zn-Zn и Br-Br для 1.0 моль/л раствора незначителен и при расчетах им можно пренебречь.

Расчет характеристик рассеяния указанных пар атомов был проведен с использованием программы FEFF 8.1 [2]. Корректность полученных характеристик подтверждена модельными расчетами на примере кристаллического образца $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ с известной структурой [10]. Проведено сравнение расчетных спектров с экспериментальными данными, а также с использованием разработанного в данной работе регуляризующего алгоритма с парциальным обратным оператором была выполнена обработка экспериментального спектра $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Образец для рентгеновских исследований был в виде порошка, что стало причиной довольно низкого качества спектра поглощения. На фоне высокого экспериментального шума слабый вклад от пары Zn-Zn достоверно получить было невозможно, поэтому параметры данной пары не определялись. Решение приведено на рис. 8, а полученные параметры в таблице 3, которые в пределах имеющейся точности соответствуют кристаллографическим данным.

Таблица 3. Параметры первой координационной сферы окружения цинка в кристаллическом $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, полученные в результате решения обратной задачи.

Край Zn	Zn-Br			Zn-O		
	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	$r, \text{\AA}$	$N, \text{ат}$	$\sigma^2, \text{\AA}^2$
Рентгеновская дифракция [10]	2.42	2.7	—	2.06	4.0	—
Итерационное решение	2.41	2.7	0.008	2.07	3.7	0.024

(r – межатомное расстояние, N – координационное число и σ – фактор Дебая-Валлера)

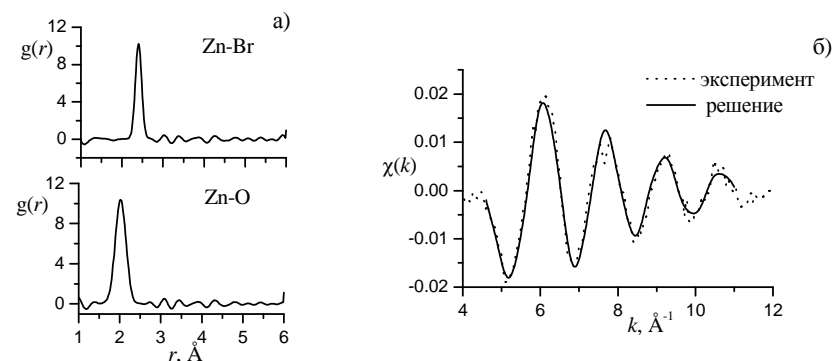


Рис. 8. Решение обратной задачи для К-края цинка кристаллического $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. а) пПКФ, б) EXAFS спектры

Следующим этапом работы стало исследование сильно разбавленного 0.0085 моль/л водного раствора ZnBr_2 при комнатной температуре. Известно, что в сильно разбавленных растворах в первой координационной сфере иона цинка находится 6 молекул воды [11], поэтому данный объект может являться тестовым и позволяет проверить адекватность рассчитанных характеристик рассеяния, а также достоверность получаемых результатов в рамках предложенных в нашей работе регуляризующих алгоритмов.

При концентрации 0.0085 моль/л ионы цинка координированы только молекулами воды, следовательно, для данного объекта можно решать обратную задачу по поиску только одной ПКФ, то есть рассматривать его как однокомпонентную систему. Для подтверждения этого на примере спектра К-края Zn было получено решение для двух пар Zn-Br и Zn-O в рамках алгоритма описанного в главе 3. На рис. 9а приведено решение обратной задачи, из которого видно, что вклад от пары Zn-Br отсутствует, при этом полученные параметры для Zn-O с хорошей точностью описывают экспериментальные данные. На основании полученных результатов для тех же экспериментальных данных решалась обратная задача по поиску только ПКФ для Zn-O с использованием алгоритма определения оптимального параметра регуляризации (глава 2). Полученное решение и L-кривая, по которой определялся оптимальный параметр регуляризации, представлены на рис. 9б. Эти результаты показали работоспособность всех предложенных алгоритмов и возможность их дальнейшего использования.

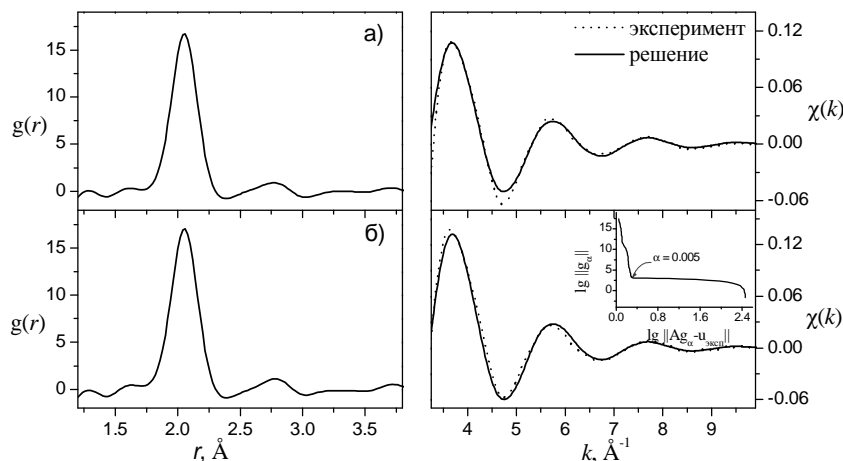


Рис. 9. Решения обратной задачи для К-края цинка 0.0085 моль/л водного раствора ZnBr_2 при $P = 30$ МПа и $T = 300$ К, полученные: а) как двухкомпонентная система; б) как однокомпонентная система с оптимальным параметром (L-кривая на врезке) (слева – ПКФ, справа – EXAFS спектры)

При исследовании спектров 1.0 моль/л раствора ZnBr_2 в гидротермальных условиях, ряд качественных оценок был сделан на уровне предварительной обработки экспериментальных данных. Проведен анализ температурной зависимости ионной плотности, которая является одним из важных параметров при изучении растворов. Скачок спектров рентгеновского поглощения прямо пропорционален числу поглощающих атомов (ионов), содержащихся в образце, то есть ионной плотности, поскольку излучающий объем является постоянным (он ограничен диаметром рентгеновского пучка и толщиной ячейки). Ионная плотность пропорциональна плотности воды, если ионы или ионные комплексы остаются растворенными, и является функцией температуры и давления.

Плотность поглощающих ионов для различных температур была получена из нормировки скачков поглощения на значение плотности чистой воды при температуре 300 К (рис. 10). Изменение плотности раствора ZnBr_2 и

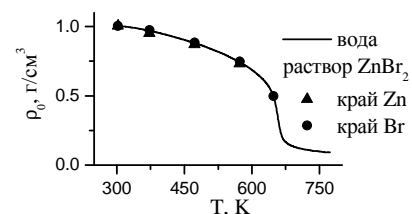


Рис. 10. Температурная зависимость изменения плотности водного раствора.

чистой воды в исследуемом температурном интервале имеют одинаковый характер, то есть не происходит процесса осаждения. Кроме того, значения плотности, полученные для Zn и Br краев поглощения, хорошо соотносятся, что свидетельствует об одинаковых условиях проведения эксперимента и их воспроизводимости.

Сравнение ближней области спектров поглощения (XANES) исследуемых растворов и тестовых образцов приведено на рис. 11. Наблюдается внешнее подобие спектров 1.0 моль/л раствора ZnBr_2 с 0.0085 моль/л раствором ZnBr_2 – при комнатной температуре, и с кристаллическим $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – в области высоких температур. На основе этого можно предположить, что при увеличении температуры координация ионов цинка и брома меняется. При комнатной температуре ионы окружены преимущественно молекулами воды, с повышением температуры число молекул H_2O в гидратной сфере уменьшается и образуются пары Zn-Br.

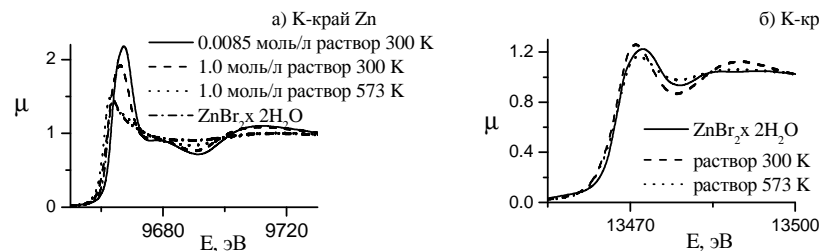


Рис. 11. Сравнение XANES спектров 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 с тестовыми образцами.

Нормированные осциллирующие части спектров поглощения краев Zn и Br для водного раствора ZnBr_2 приведены на рис. 12. Анализ полученных осцилляций также позволяет качественно оценить изменения локальной структуры в исследуемом температурном интервале. Так, существенное уменьшение амплитуды с ростом температуры может свидетельствовать об уменьшении общего координационного числа вокруг атомов Zn и Br.

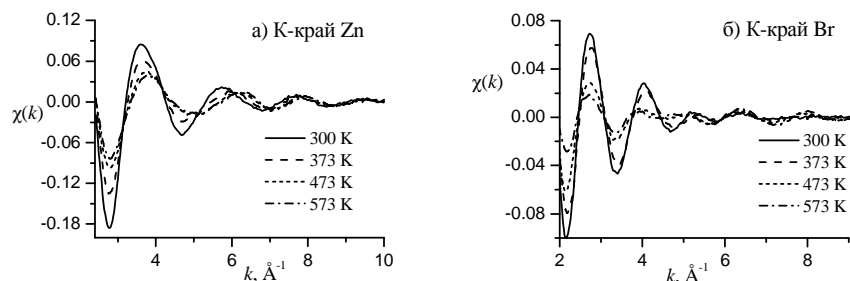


Рис. 12. EXAFS спектры 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 при различных температурах и давлении 25 МПа.

С использованием предложенного регуляризующего алгоритма (глава 3) были получены решения обратной задачи для бромного и цинкового К-края поглощения 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 при давлении 25 МПа и различных температурах. Решение задачи проводилось независимо на обоих краях, хотя, если раствор являлся однородным и данные согласованы, пПКФ Zn-Br и Br-Zn должны совпадать. Полученные решения приведены на рис. 13. Структурные параметры для первой координационной сферы ионов цинка и брома представлены в таблицах 4 и 5.

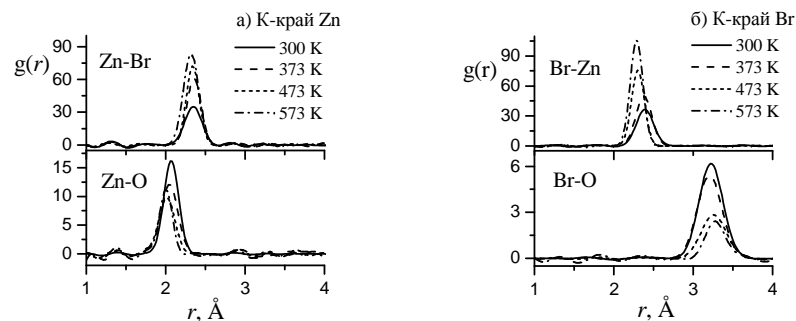


Рис. 13. Сравнение полученных пПКФ 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 при давлении 25 МПа и различных температурах.

Полученные параметры демонстрируют те же закономерности, что были выявлены при качественной оценке спектров поглощения: с ростом температуры значительно уменьшается число атомов кислорода вокруг Zn и Br, то есть уменьшается число молекул воды в первой координационной сфере. Расстояния Zn–O и Br–O изменяются разнонаправленно, что объясняется разной природой связи ионов цинка и бромид ионов с водой. Уже при комнатной температуре наблюдается некоторое количество брома в первой координационной сфере цинка, что свидетельствует об образовании ионных пар Zn-Br. При увеличении температуры данный процесс усиливается. Расстояние и фактор Дебая-Валлера пары Zn-Br в свою очередь уменьшаются с увеличением температуры, что свидетельствует об упрочнении связи.

Сравнение полученных результатов с данными работы [8] для того же набора экспериментальных данных (табл. 4) показало, что координационные числа пары Zn-Br совпадают только для комнатной температуры, но значительно занижены для более высоких температур. Различия, вероятно, связаны с методом обработки EXAFS данных. Парциальный вклад пар Zn-O и Br-O является основным, поэтому вклады Zn-Br и Br-Zn точно определить достаточно сложно. В рамках предложенного нами алгоритма при решении обратной задачи можно получить более достоверную информацию.

Таблица 4. Параметры первой координационной сферы*, полученные из экспериментальных EXAFS данных для края Zn 1.0 моль/л раствора ZnBr_2 при $P = 25$ МПа и различных температурах.

T, K	ρ , г/см ³	Zn-Br			Zn-O			
		r , Å	N , ат	σ^2 , Å ²	r , Å	N , ат	σ^2 , Å ²	
300	1.007	2.37	0.8	0.011	2.07	5.3	0.010	
	1.007	2.40	0.8	0.010	2.07	5.1	0.009	[8]
373	0.952	2.36	1.1	0.008	2.05	4.0	0.011	
	1.035	2.38	1.7	0.009	2.06	4.0	0.010	[8]
473	0.871	2.34	1.2	0.007	2.01	2.4	0.008	
	0.876	2.36	2.1	0.010	2.02	2.8	0.009	[8]
573	0.732	2.32	1.4	0.009	2.00	2.1	0.006	
	0.734	2.33	1.8	0.010	2.00	2.5	0.008	[8]

Таблица 5. Параметры первой координационной сферы*, полученные из экспериментальных EXAFS данных для края Br 1.0 моль/л раствора ZnBr_2 при $P = 25$ МПа и различных температурах.

T, K	ρ , г/см ³	Br-Zn			Br-O		
		r , Å	N , ат	σ^2 , Å ²	r , Å	N , ат	σ^2 , Å ²
300	1.007	2.39	0.4	0.012	3.22	7.9	0.023
373	0.974	2.38	0.5	0.010	3.23	6.6	0.024
473	0.886	2.31	0.6	0.007	3.26	3.5	0.026
573	0.748	2.29	0.6	0.007	3.28	1.9	0.015
648	0.497	2.28	0.6	0.006	3.28	0.9	0.004

* (r - межатомное расстояние, N - координационное число, σ - фактор Дебая-Валлера)

Результаты обработки спектров поглощения дают информацию об изменении локального атомного окружения ионов в растворах ZnBr_2 при варьировании концентрации и температуры, позволяя предположить качественный и количественный состав комплексных ионов цинка.

В сильно разбавленном растворе ZnBr_2 (0.0085 моль/л) при комнатной температуре и давлении 30 МПа в первой координационной сфере иона Zn^{2+} содержится в среднем 6 атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды, то есть существует аквакомплекс состава $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Для более концентрированного раствора ZnBr_2 (1.0 моль/л) уже при комнатной температуре наблюдается появление атомов брома в первой координационной сфере цинка (~ 0.8), что свидетельствует об образовании ионных пар Zn-Br. Было сделано предположение, что в данных условиях в водном растворе ZnBr_2 существуют преимущественно комплексы составов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{ZnBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, и на основе полученных экспериментальных данных по паре Zn-Br было оценено их количественное соотношение:

$$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} / [\text{ZnBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ = 1/4$$

Исходя из полученного соотношения, было теоретически рассчитано среднее количество атомов кислорода в окружении цинка, которое составляет 5.2 атома. Экспериментально полученные координационные числа для кислородного окружения составляют в среднем 5.3 атома, что хорошо согласуется со сделанными оценками. Отметим, что суммарное координационное число для иона Zn^{2+} при комнатной температуре и увеличении концентрации раствора ZnBr_2 от 0.0085 моль/л до 1.0 моль/л не изменяется и составляет ~6.

При увеличении температуры 1.0 моль/л раствора ZnBr_2 наблюдается уменьшение полного координационного числа ионов. Результаты, полученные при $T = 573 \text{ K}$ и $P = 25 \text{ МПа}$, показали, что количество атомов брома в первой сфере цинка увеличивается до 1.4. Количество атомов кислорода уменьшается до 2.1. Таким образом, полное координационное число равно 3.5, что, учитывая ошибку определения, свидетельствует о переходе к тетраэдрической симметрии иона Zn^{2+} . В данных условиях наиболее вероятно существование комплексов вида $[\text{ZnBr}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{ZnBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

С учетом того, что $N_{\text{Zn-Br}} = 1.3$ (усредненное значение из результатов для разных краев поглощения), была сделана оценка количественного соотношения комплексов:

$$[\text{ZnBr}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ / [\text{ZnBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 = 7/3$$

Однако, рассчитанное из полученного соотношения число атомов кислорода соответствует 2.7, что не идеально согласуется с экспериментальными данными для пары Zn-O ($N_{\text{Zn-O}} = 2.1$). Этот результат позволяет предполагать наличие в растворе некоторого количества комплексных ионов с большим числом бромид ионов, либо меньшим числом молекул воды во внутренней сфере.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертации:

1. Впервые реализован алгоритм определения оптимального параметра регуляризации при решении обратной задачи EXAFS-спектроскопии в случае однокомпонентных систем. Показано, что использование данного алгоритма совместно с итерационным уточнением позволяет получить наиболее достоверные параметры локальной атомной структуры.
2. Для решения обратной задачи EXAFS-спектроскопии в случае многокомпонентных систем предложен алгоритм с парциальным обратным оператором, позволяющий из одного экспериментального спектра получить полную структурную информацию о парциальном окружении поглощающего атома.
3. Анализ EXAFS данных сильно разбавленного водного раствора (0.0085 моль/л) ZnBr_2 при комнатной температуре показал, что ион Zn^{2+} окружен шестью молекулами воды.
4. Получены параметры координационного окружения ионов Zn^{2+} и Br^- для 1.0 моль/л водного раствора ZnBr_2 во всем исследуемом температурном интервале. Достоверно установлено, что при повышении температуры происходит изменение окружения ионов Zn^{2+} от октаэдрического к тетраэдрическому, при этом число атомов кислорода (принадлежащих молекулам воды) в координационной сфере существенно уменьшается, но возрастает число бромид-ионов, то есть усиливается процесс образования ионных пар Zn-Br.
5. На основании полученных данных сделаны оценки состава ионных комплексов, образующихся в водном растворе ZnBr_2 при различных внешних условиях. Показано, что при комнатной температуре в растворе существуют преимущественно комплексы состава $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{ZnBr}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ в количественном соотношении 1:4, а при $T = 573 \text{ K}$ преобладают $[\text{ZnBr}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и $[\text{ZnBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ в соотношении 7:3.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

- A1. Каменский И.Ю., Кунике М., Райх Т., Функе Х., Бабанов Ю.А. Локальная структура $\text{UO}_2(\text{HAsO}_4) \times 4\text{H}_2\text{O}$ соединения методом EXAFS спектроскопии: 305K и 15K // Поверхность. 2003. №11. С. 95-97.
- A2. Kunicke M., Kamensky I.Yu., Babanov Yu.A., Funke H. Efficient Determination of Optimal Regularization Parameter for Inverse Problem in EXAFS Spectroscopy // Physica scripta. 2005. V. T115. P. 237-239.
- A3. Babanov Yu.A., Kamensky I.Yu., Hazemann J.-L., Calzavara Y., Raoux D. Partial pair correlation functions for multicomponent systems by EXAFS: A new approach // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2007. V. 575. P. 155-158.

Статьи в электронных журналах:

- A4. Бабанов Ю.А., Каменский И.Ю., Хаземанн Ж.-Л., Кальзавара И., Раокс Д. Определение парциальных парных корреляционных функций для многокомпонентных систем методом EXAFS: применение к водным растворам ZnBr_2 // Электронный журнал «Исследовано в России». 2006. 32. С. 305-314. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/32.pdf>

Тезисы российских и международных конференций:

- A5. Кунике М., Каменский И.Ю., Бабанов Ю.А., Функе Х. Определение оптимального параметра регуляризации для решения обратной задачи EXAFS спектроскопии // Тез. докл. IV Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2003. С. 57.
- A6. Kunicke M., Kamensky I.Yu., Babanov Yu.A., Funke H. Efficient Determination of Optimal Regularization Parameter for Inverse Problem in EXAFS Spectroscopy // Abstracts presented at 12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-XII), Malmö, Sweden, 2003. P. 299.
- A7. Каменский И.Ю., Кирьянов С.А., Бабанов Ю.А. Новый подход в определении локальной атомной структуры в многокомпонентных системах по данным EXAFS спектроскопии // Тез. докл. V Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2004. С. 24.
- A8. Babanov Yu.A., Kamensky I.Yu., Hazemann J.-L., Calzavara Y., Raoux D. Partial pair correlation functions for multicomponent systems by EXAFS: A new approach // Digest reports of the XVI International Synchrotron Radiation Conference (SR-2006). Novosibirsk: Budker INP SB RAS, 2006. P. 77.
- A9. Каменский И.Ю., Бабанов Ю.А., Хаземанн Ж.-Л., Кальзавара И., Раокс Д. Исследование локальной атомной структуры водного раствора ZnBr_2 в гидротермальных условиях методом EXAFS спектроскопии // Тез. докл. VIII Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2007. С. 43.
- A10. Babanov Yu.A., Kamensky I.Yu. Structure of aqueous ZnBr_2 solution in hydrothermal conditions // Digest reports of the XVII International Synchrotron Radiation Conference (SR-2008). Novosibirsk: Budker INP SB RAS, 2008. P. 7-26.

Цитируемая литература:

1. Babanov Yu.A., Vasin V.V., Ageev A.L., Ershov N.V. A new interpretation of EXAFS spectra in real space. Part I // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V. 105. № 2. P. 747-754.
2. Ankudinov A., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 7565-7576.
3. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения обратных некорректно поставленных задач. Москва: Наука, 1979. 285 с.
4. Hansen P.C. The L-curve and its use in the numerical treatment of inverse problems; in Computational Inverse Problems in Electrocardiology // Southampton: WIT Press, 2001. P. 119-142.
5. Matz W., Schell N., Bernhard G., Prokert F., Reich T., Claußner J., Oehme W., Schlenk R., Dienel S., Funke H., Eichhorn F., Betzl M., Pröhl D., Strauch U., Hüttig G., Krug H., Neumann W., Brendler V., Reichel P., Denecke M.A., Nitsche H. ROBL - a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF // J. Synchrotron Rad. 1999. № 6. P. 1076-1085.
6. Chieh C., White M.A. Crystal structure of anhydrous zinc bromide // Z. Kristallogr. 1984. V. 166. P. 189-197.
7. Babanov Yu.A., Shvetsov V.R. Bond length determination for multicomponent systems - new opportunities in EXAFS data analysis // J. de Phys. 1986. V. 47. N. 12. P. C8 37-42.
8. Simonet V., Calzavara Y., Hazemann J.-L., Argoud R., Geaymond O., Raoux D. X-ray absorption spectroscopy studies of ionic association in aqueous solutions of zinc bromide from normal to critical conditions // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 2771-2781.
9. Tamura K., Inui M., Hosokawa S. XAFS measurements at high temperatures and pressures // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. N. 2. P. 1382-1384.
10. Duhlev R., Brown I.D., Faggiani R. Zinc bromide dihydrate $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a double-salt structure // Acta Crystallog. Sec. C: Crystal Structure Communications. 1988. V. C44. P. 1969-1998.
11. Kuzmin A., Obst S., Purans J. X-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics studies of Zn^{2+} hydration in aqueous solutions // J. Phys.: Condens. Matt. 1997. V. 9. N. 46. P. 10065-10078.